

A 11

STN CA Caesar accession number : 1707

AN - 1995:594241 CAPLUS

XP-002308060

DN - 122:316108

ED - Entered STN: 08 Jun 1995

TI - Formaldehyde-free thermal crosslinking agents and their use on acrylic polymers

IN - Takao, Yoshiko; Watanabe, Kyoshi; Mori, Hidekazu

PA - Nippon Zeon Co, Japan

SO - Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.  
CODEN: JKXXAF

DT - Patent

LA - Japanese

IC - ICM C08L101-00

ICS C08J003-24; C08K005-35

CC - 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)  
Section cross-reference(s): 39

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PN - JP6345978	A2	19941220	JP 1993-165001	19930611

PRAI- JP 1993-165001 19930611

CLASS

PATENT NO. CLASS PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES

JP 06345978	ICM	C08L101-00
	ICS	C08J003-24; C08K005-35

AB - The crosslinking agents are selected from bicycloamide acetals such as 5-ethyl-3-phenyl-1-aza-4,6-dioxabicyclo[3,3,0]octane (I) in dispersion. Thus, crosslinking of an Et acrylate-acrylic acid copolymer latex with I was exemplified.

ST - acrylic polymer latex crosslinking agent; bicycloamide acetal crosslinking agent latex

IT - Acetals

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)  
(amido; formaldehyde-free thermal crosslinking agents and use on acrylic polymers)

IT - Rubber, synthetic, reactions

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)  
(acrylamide-acrylic acid-butadiene-styrene, formaldehyde-free thermal crosslinking agents and use on acrylic polymers)

IT - Rubber, synthetic

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)  
(acrylic acid-Et acrylate, formaldehyde-free thermal crosslinking agents and use on acrylic polymers)

IT - Crosslinking agents

(thermal, formaldehyde-free thermal crosslinking agents and use on acrylic polymers)

IT - 13488-73-8 157893-29-3 163617-49-0

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)

(curing agents; formaldehyde-free thermal crosslinking  
agents and use on acrylic polymers)

IT - 25085-35-2, Acrylic acid-ethyl acrylate copolymer 25212-88-8  
35325-80-5

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)

(latex; formaldehyde-free thermal crosslinking agents and use on  
acrylic polymers)

M

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-345978

(43) 公開日 平成6年(1994)12月20日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 8 L 101/00

C 0 8 J 3/24

C 0 8 K 5/35

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

K B P

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-165001

(22) 出願日 平成5年(1993)6月11日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 高尾 芳子

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72) 発明者 渡辺 澄

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72) 発明者 森 英和

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社研究開発センター内

(54) 【発明の名称】 架橋剤、重合体組成物、架橋法及び架橋体

(57) 【要約】

【目的】 ホルマリンを発生せずに重合体を架橋することができ架橋剤、これを含有する重合体組成物、架橋法及び耐熱性、耐水性、耐薬品性などに優れた架橋体を提供する。

【構成】 アクリル酸エチル及びメタクリル酸からなる重合体のラテックスと、架橋剤としての5-エチル-3-フェニル-1-アザ-4, 6-ジオキサピシクロ

[3, 3, 0] オクタン分散液とを混合して重合体組成物を得る。この重合体組成物を130℃に加熱して架橋体を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 二環式アミドアセタールからなることを特徴とする架橋剤。

【請求項2】 請求項1記載の架橋剤と、活性水素含有官能基を有する重合体とを含有することを特徴とする重合体組成物。

【請求項3】 請求項1記載の架橋剤を用いることを特徴とする活性水素含有官能基を有する重合体の架橋法。

【請求項4】 請求項1記載の架橋剤を用いて架橋してなることを特徴とする活性水素含有官能基を有する重合体の架橋体。

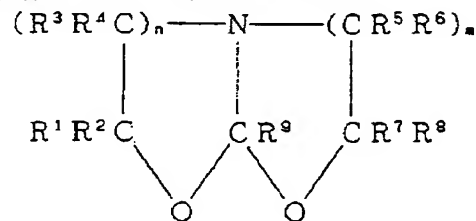
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、架橋剤、重合体組成物、架橋法及び架橋体に関する。さらに詳しくは、ホルマリンを発生せずに重合体を架橋することができる架橋剤、これを含有する重合体組成物、この架橋剤を用いる架橋法及び耐熱性、耐水性、耐溶剤溶解性、耐油性などに優れる架橋体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 重合体と架橋剤とを含有する重合体組成物は繊維加工、焼付塗料、耐熱接着剤などの分野において広く利用されている。このような重合体組成物は、組成物中の重合体を架橋することによって、耐熱性、耐水性、耐溶剤溶解性、耐油性などに優れる架橋体が得られる。従来、架橋剤としては、メラミン、メチロール尿素などが知られている。これらの架橋剤は（メタ）アクリル酸エステルの重合体などに配合して使用されるが、重合体を架橋するために130℃以上の高温に加熱する必要がある上に、架橋の際にホルマリンを発生することが\*30



(1)

【0008】 式(1)中の $R^1 \sim R^9$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基又はフェノキシ基であり、 $n$ 及び $m$ はそれぞれ独立には1又は2である。アルキル基、アリール基、アルコキシ基又はフェノキシ基は、これらの基の中の水素原子が水酸基、ハロゲン基などで置換されているものが含まれる。アルキル基及びアルコキシ基は炭素数1～5個のものが好ましい。また、二環式アミドアセタールは、2個の二環式アミドアセタール同士が2価の基を介して結合した二量体を含む。2価の基としてはアルキレン

\*ある。また、架橋するための温度を低下させるために酸触媒を添加する方法もあるが、通常使用される酸触媒は毒性が高くまた重合体組成物のポットライフが短くなる問題がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ホルマリンを発生せずに重合体を架橋することができる新規な架橋剤、これを含有する重合体組成物、この架橋剤を用いる架橋法及び耐熱性、耐水性、耐溶剤溶解性、耐油性などに優れる架橋体を提供することにある。本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意検討した結果、特定構造の化合物を架橋剤として用いることによって、本目的を達成できることを見だし本発明を完成するに到った。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 かくして本発明によれば、二環式アミドアセタールからなることを特徴とする架橋剤が提供される。また、本発明によれば、前記架橋剤と活性水素含有官能基を有する重合体とを含有することを特徴とする重合体組成物が提供される。さらに、前記架橋剤を用いることを特徴とする活性水素含有官能基を有する重合体の架橋法及びこの方法で得られる架橋体が提供される。

【0005】 本発明の架橋剤は、二環式アミドアセタールからなるものである。

【0006】 本発明に用いる二環式アミドアセタールは、式(1)で表される化合物である。

## 【0007】

## 【化1】

基、アリーレン基、アルキレンオキシ基、アリーレンオキシ基、イミノ基、酸素原子又は硫黄原子などがある。

【0009】 二環式アミドアセタールの具体例としては、5-メチル-3-フェノキシメチル-1-アザ-4,6-ジオキサビシクロ[3,3,0]オクタン、5-エチル-3-フェニル-1-アザ-4,6-ジオキサビシクロ[3,3,0]オクタン、5-エチル-3-アリルオキシメチル-1-アザ-4,6-ジオキサビシクロ[3,3,0]オクタン、1-アザ-4,6-ジオキサビシクロ[3,3,0]オクタン、3,5-ジフェニ

ル-1-アザ-4, 6-ジオキサビシクロ [3, 3, 0] オクタン, 6-メチル-8-フェニル-1-アザ-5, 7-ジオキサビシクロ [4, 3, 0] ノナン, 4-エチル-8-フェノキシメチル-6-フェニル-1-アザ-5, 7-ジオキサビシクロ [4, 3, 0] ノナン, 1, 4-ビス [5-エチル-1-アザ-4, 6-ジオキサビシクロ [3, 3, 0] オクタン-3-イルメチルオキシ] ブタンなどが挙げられる。

【0010】本発明の重合体組成物は、本発明の架橋剤と活性水素含有官能基を有する重合体とを含有するものである。

【0011】本発明の重合体組成物に用いる重合体は、重合体中に活性水素含有官能基を有するものである。該活性水素含有官能基は、加水分解等して活性水素含有官能基を生じる官能基を含む。活性水素とは、酸素原子、窒素原子、イオウ原子に結合した、反応性の高い水素原子のことをいう。活性水素含有官能基の具体例としては、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、フェノール性水酸基、スルホ基、チオール基等が挙げられる。特にカルボキシル基は本発明の架橋剤との反応性が高く好適である。

【0012】活性水素含有官能基を有する重合体は、その重合体中の活性水素含有官能基の量が、通常、重合体1g当り0.01ミリ当量以上、好ましくは0.1~4ミリ当量である。0.01ミリ当量より少なくなると架橋度が低くなり、重合体の耐溶剤溶解性が向上しないことがある。

【0013】活性水素含有官能基を有する重合体は、その合成方法によって特に限定されない。例えば、活性水素含有官能基を有する単量体を単独で又は活性水素含有官能基を有する単量体とこれと共重合可能な単量体とを重合することによって得られる。

【0014】活性水素含有官能基を有する単量体としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸モノエチル等のエチレン性不飽和カルボン酸単量体；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等のエチレン性不飽和アミド単量体；ビニルエチルアミン、ビニルブチルアミン等のエチレン性不飽和アミン単量体；スチレンスルホン酸等のエチレン性不飽和スルホン酸単量体などが挙げられる。特にエチレン性不飽和カルボン酸単量体が好適である。

【0015】活性水素含有官能基を有する単量体と共重合可能な単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン等の芳香族ビニル単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-アミル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、マレイン酸

ジエチル、イタコン酸ジメチル等のエチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体；(メタ)アクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体；1, 3-ブタジエン、イソブレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン等の共役ジエン単量体；塩化ビニル等のハロゲン化ビニル単量体；酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル単量体等が挙げられる。

【0016】活性水素含有官能基を有する単量体を単独で又は活性水素含有官能基を有する単量体とこれと共重合可能な単量体とを重合する方法は、特に限定されず、例えば、乳化重合法、溶液重合法、懸濁重合法が挙げられる。

【0017】また、活性水素含有官能基を有する重合体は、重合体の高分子鎖に活性水素含有官能基を有する化合物を付加することによって得ることもできる。

【0018】活性水素含有官能基を有する化合物を付加させる重合体は、該重合体中に活性水素含有官能基を有する化合物が付加するための反応点を有するものである。反応点としては、炭素-炭素二重結合、カルボキシル基、エポキシ基などが挙げられる。活性水素含有官能基を有する化合物を付加させる重合体の具体例としては、芳香族ビニル単量体-共役ジエン単量体系共重合体、シアン化ビニル単量体-共役ジエン単量体系共重合体、カルボキシ変性エチレン性不飽和カルボン酸エステル系重合体などが挙げられる。

【0019】活性水素含有官能基を有する化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等の酸素原子に結合する水素原子を含有する化合物；アンモニア、アルキルイミン、多価アミンなどの窒素原子に結合する水素原子を含有する化合物などが挙げられる。

【0020】重合体の高分子鎖に活性水素含有官能基を有する化合物を付加する方法は、特に限定されず、例えば、炭素-炭素不飽和結合を有する重合体にエチレン性不飽和カルボン酸などをエン付加する方法；特開昭63-56549号公報や特開昭62-17601号公報記載のごとく、カルボキシル基を有する重合体にアルキルイミン又は多価アミンを付加する方法；特開昭61-136515号公報記載のごとく、エポキシ基を有する重合体にアンモニアを付加する方法などがある。

【0021】本発明の架橋剤と、活性水素含有官能基を有する重合体との比率は、重合体中の活性水素を含有する官能基1モルに対して、架橋剤としての二環式アミドアセタールが、通常、0.01~20モル、好ましくは0.1~10モルになる範囲である。二環式アミドアセタールが0.01モルより少ないと架橋度が低く、架橋体の耐溶剤溶解性などが向上しないことがある。20モルより多くても架橋度は一定の値を超えることはない。

【0022】本発明の重合体組成物は、その性状により特に限定されず、例えば、溶液、分散液、固体などのいずれでもよい。

【0023】本発明の重合体組成物は、その調製法によって特に限定されない。例えば、本発明の架橋剤と乳化剤とを水に添加し攪拌して分散液を得、この分散液を活性水素含有官能基を有する重合体のラテックスに添加し攪拌する方法；重合体を有機溶媒に溶解した後、本発明の架橋剤を添加して攪拌する方法；重合体をロール等で練りながら本発明の架橋剤を添加して練り合わせる方法；活性水素含有官能基を有する重合体を合成する際に、反応器に本発明の架橋剤を添加する方法など如何なる方法であってもよい。なお、活性水素含有官能基を有する重合体のラテックスは、該ラテックスに架橋剤を添加する前にラテックスのpHを、通常、2以上に、特に2〜10に調整することが好ましい。pHが低すぎるとラテックスが凝集することがある。また、本発明の架橋剤を反応器に添加して活性水素含有官能基を有する重合体を合成する際、その合成温度は室温より低く、好ましくは20℃未満にすることが好ましい。合成温度が高くなると、得られる重合体組成物のポットライフが短くなることがある。

【0024】本発明の架橋体は、活性水素含有官能基を有する重合体を、本発明の架橋剤を用いて架橋することによって得られる。架橋条件は特に限定されない。例えば、本発明の重合体組成物を、加熱することにより得られる。加熱温度は、通常、30〜200℃、好ましくは80〜150℃である。また加熱時間は、通常、3〜30分である。加熱温度を低く又は加熱時間を短くすると、架橋体の耐溶剤溶解性などが向上しないことがある。逆に加熱温度を高く又は加熱時間を長くしても架橋度は一定の値を超えることはない。

【0025】本発明の架橋剤が、活性水素含有官能基を有する重合体とどのように反応して該重合体を架橋するのか定かでないが、架橋剤としての二環式アミドアセタールと重合体中の活性水素含有官能基とから橋かけ結合を形成し、重合体を架橋すると考えられる。

#### 【0026】

【発明の効果】本発明によれば、ホルマリンを発生せずに重合体を架橋することができる架橋剤、これを含有する重合体組成物、この架橋剤を用いる架橋法及び耐熱性、耐水性、耐薬品性、耐溶剤溶解性などに優れた架橋体を提供することができる。本発明の架橋剤は、重合体を架橋する際ホルマリンを発生しないので、これを配合した重合体組成物は、繊維加工、焼付塗料、耐熱接着剤などの分野において好適に利用することができる。

#### 【0027】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。本発明は、実施例に限定されるものでない。なお、実施例中の部及び％は、特に断わらない限り、重量基準である。

#### 【0028】参考例1

アクリル酸エチル98部、メタクリル酸2部及びドデシ

ルベンゼンスルホン酸ソーダ0.5部を軟水35部に添加し攪拌して単量体乳化物を得た。別に温度計、攪拌器、還流冷却器、供給管及び窒素導入管を備えた反応器内を窒素ガスで置換した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.3部及び軟水85部を仕込んだ。次いで反応器を60℃まで加熱し、前記単量体乳化物のうち10％を添加し、10分間攪拌した後、過硫酸アンモニウム5％水溶液10部を添加して攪拌しながら反応を開始させた。反応開始から1時間経過後、過硫酸アンモニウム5％水溶液6部を添加し、次に残りの単量体乳化物を5時間かけて反応器に添加した。単量体乳化物の添加終了後、更に2時間反応を続け、最後に20℃まで冷却して、減圧して残留単量体を除去して重合体のラテックスAを得た。ラテックスAは固形分濃度が41.6％で、pHが5.5であった。

#### 【0029】参考例2

オートクレープにシードラテックス（メタクリル酸メチル重合体）10部（固形分換算）、1,3-ブタジエン46部、スチレン40部、メタクリル酸2部、アクリル酸1部、アクリルアミド1部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.5部及び軟水140部を仕込み10分間攪拌した後、反応器を50℃まで加熱し、過硫酸カリウム5％水溶液6部を添加し、反応を開始させた。反応開始から8時間後、20℃まで冷却して、減圧して残留単量体を除去して重合体のラテックスBを得た。ラテックスBは固形分濃度が42.3％で、pHが5.3であった。

#### 【0030】実施例1

軟水54部、トルエン35.3部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ2部、1-ブタノール2部及び架橋剤としての5-エチル-3-フェニル-1-アザ-4,6-ジオキサビシクロ[3,3,0]オクタン6.7部を混合し、T型超音波攪拌機を用いて攪拌して二環式アミドアセタールの分散液を得た。次に重合体のラテックスA18.4部（固形分換算）に前記分散液6部を添加し攪拌して本発明の重合体組成物を得た。つぎに重合体組成物を枠付ガラス板に流延し、20℃の雰囲気下に48時間放置した後、内温130℃のオープン中に20分間放置して本発明の架橋体としてのフィルムを得た。フィルムを得る際ホルマリンは発生しなかった。

【0031】このフィルムを以下の方法で評価した。その結果を表1に示した。

#### （評価方法）

##### ①耐溶剤溶解性試験

フィルムを100メッシュの金網に入れ、これを20℃のテトラヒドロフランに24時間浸漬した後、金網に残った固形分の恒量を求め、最初に金網に入れたフィルムの恒量に対する百分率で示した。

##### ②引張試験

厚さ0.4mmのフィルムを定型2号ダンベル型打ち抜

き力で打ち抜いて試験片を得、この試験片について、定速緊張形引張試験機を用いて、チャック間距離5cm、引張速度300mm/分の条件で測定した。

#### 【0032】実施例2

実施例1において、二環式アミドアセタールの分散液の量を3部に変えた他は実施例1と同じ方法で本発明の重合体組成物及び本発明の架橋体としてのフィルムを得た。フィルムを得る際ホルマリンは発生しなかった。このフィルムについて実施例1と同様に評価し結果を表1に示した。

#### 【0033】実施例3

実施例1において5-エチル-3-フェニル-1-アザ-4,6-ジオキサビシクロ[3,3,0]オクタンに代わって架橋剤として5-メチル-3-フェニル-1-アザ-4,6-ジオキサビシクロ[3,3,0]オクタンを用いた他は実施例1と同じ方法で本発明の重合体組成物及び本発明の架橋体としてのフィルムを得た。フィルムを得る際ホルマリンは発生しなかった。このフィルムについて実施例1と同様に評価し結果を表1に示した。

#### 【0034】実施例4

実施例1において、5-エチル-3-フェニル-1-アザ-4,6-ジオキサビシクロ[3,3,0]オクタンに代わって架橋剤として1,4-ビス[5-エチル-1-アザ-4,6-ジオキサビシクロ[3,3,0]オクタン-3-イルメチルオキシ]ブタンを用いた他は実施例1と同じ方法で本発明の重合体組成物及び本発明の架橋体としてのフィルムを得た。フィルムを得る際ホルマリンは発生しなかった。このフィルムについて実施例1と同様に評価し結果を表1に示した。

#### 【0035】実施例5

実施例1において、重合体のラテックスAに代えて重合体のラテックスBを用いた他は実施例1と同じ方法で、本発明の重合体組成物及び本発明の架橋体としてのフィ

表1

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
耐溶剤溶解性(%)	85	82	86	81	82	85
破断時の引張強度 (Kgf/cm <sup>2</sup> )	42	31	34	38	35	43
破断時の伸び(%)	300	340	280	330	330	300

#### 【0038】比較例1

実施例1において、二環式アミドアセタールの分散液を用いなかった他は実施例1と同じ方法で重合体組成物及びフィルムを得た。フィルムを得る際ホルマリンは発生しなかった。このフィルムについて実施例1と同様に評

価し結果を表2に示した。

#### 【0036】実施例6

アクリル酸エチル96部、メタクリル酸2部、5-エチル-3-フェニル-1-アザ-4,6-ジオキサビシクロ[3,3,0]オクタン2部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ2.4部、パラメンタンハイドロパーオキサイド0.07部及び軟水30部を混合し攪拌して単量体と二環式アミドアセタールとの乳化物を得た。別にソ

10 ディウム-ホルムアルデヒド-スルフォキシレート0.04部、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩0.012部及びエチレンジアミン四酢酸鉄ナトリウム二水塩0.02部を軟水に溶かし2%の水溶液Lを得た。また、ソディウム-ホルムアルデヒド-スルフォキシレート0.32部及びフロスト鉄0.02部を軟水に溶かし0.34%の水溶液Mを得た。次に温度計、攪拌器、還流冷却器、供給管及び窒素導入管を備えた反応器内を窒素ガスで置換した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ2.4部及び軟水260部を仕込んだ。次いで反応器を10℃まで冷却し、前記乳化物のうち10%を添加し、10分間攪拌した後、0.07部のパラメンタンハイドロパーオキサイド及び7部の水溶液Lを添加して攪拌しながら反応を開始させた。反応開始と同時に70部の水溶液Mを6時間かけて添加した。別に水溶液Mの添加開始から30分後、残りの乳化物を5時間かけて反応器に添加した。乳化物及び水溶液Mの添加終了後、更に1時間反応を続け、最後に室温まで昇温し、減圧して残留単量体を除去して本発明の重合体組成物及び本発明の架橋体としてのフィルムを得た。フィルムを得る際ホルマリンは発生しなかった。このフィルムについて実施例1と同様に評価し結果を表1に示した。

#### 【0037】

#### 【表1】

価し結果を表2に示した。

#### 【0039】比較例2

実施例1において、二環式アミドアセタールの分散液の代わりにヘキサメトキシメチルメラミン0.4部を用いた他は実施例1と同じ方法で重合体組成物及び架橋体と

(6)

特開平6-345978

9

してのフィルムを得た。フィルムを得る際ホルマリンが発生した。このフィルムについて実施例1と同様に評価し結果を表2に示した。

【0040】

【表2】

表2

	比較例	
	1	2
耐溶剤溶解性(%)	0	90
破断時の引張強度 (Kgf/cm <sup>2</sup> )	<5	55
破断時の伸び(%)	>2000	220

10

【0041】以上から、二環式アミドアセタールからなる本発明の架橋剤は、活性水素含有官能基を有する重合体をホルマリンを発生せずに架橋することができ、本発明の架橋体（フィルム）は従来の架橋剤を用いたものと同様に耐溶剤溶解性及び引張強度に優れていることがわかる。

10